

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C01G 23/00, C08L 67/00, C09C 1/36,</b> <b>C08K 3/22</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/00365</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年1月8日(08.01.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/02249 <b>(22) 国際出願日</b> 1997年6月27日(27.06.97)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/170134 1996年6月28日(28.06.96) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 川治 畜生(KAWAJI, Tomio)(JP/JP) 〒478 愛知県知多市西巽が丘1丁目12-7 Aichi, (JP) 朝倉 亮介(ASAKURA, Ryosuke)(JP/JP) 〒478 愛知県知多市新知字上足廻間5番地 Aichi, (JP) 谷口 智宏(TANIGUCHI, Tomohiro)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16 Kyoto, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54)Title: TITANIUM OXIDE AND RESIN COMPOSITION</b>  <b>(54)発明の名称</b> 酸化チタンおよび樹脂組成物  <b>(57) Abstract</b> Titanium oxide exhibiting a filtration-pressure increase of 100 kPa or below after the lapse of 4 minutes, as determined by passing a 13 % by weight suspension thereof in ethylene glycol through a filter paper having an accuracy of filtration of 6 $\mu$ m at a flow rate of 1.73 cm <sup>3</sup> /min.cm <sup>2</sup> , and having a specific resistance of 7000 $\Omega$ .cm or above; and a thermoplastic resin composition containing the same.		

# (57) 要約

エチレングリコールを分散液とした13重量%懸濁液を、濾過精度6 $\mu$ mの濾紙を、1.73cm<sup>3</sup>/分・cm<sup>2</sup>の流量で通過させた際の、濾圧上昇が4分経過後において、100kPa以下であり、かつ比抵抗が7000 $\Omega$ ・cm以上である特徴を有する酸化チタンおよびそれを含有する熱可塑性樹脂組成物。

## 参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイラランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CF	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CH	スイス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CJ	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CN	中国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

## 明 細 書

## 酸化チタンおよび樹脂組成物

## 技術分野

本発明は酸化チタンおよびその製造方法に関するものであり、さらに酸化チタンを含有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

## 技術背景

ポリエステル、ナイロンなどの合成樹脂は合成繊維や成形品の用途など数多く利用されている。

なかでも、ポリエステル、とりわけエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルは優れた成形性および物理的性質を有しており、繊維、フィルム、成形品などの産業上の広い分野に用いられている。さらに白度、遮光性、易滑性等の性質を付与するためにポリエステルの酸化チタン粒子が添加されてポリエステル樹脂組成物として使用されている。

しかしながら、これを合成繊維とした場合には、製糸の際にしばしば糸切れが発生するという問題があった。またフィルムに使用した場合には、製膜時フィルム破れがしばしば発生するという問題、フィルムに印刷ムラ、粗大突起が発生するという問題があった。

これらの問題を解決するための提案は種々なされているが、例えば特公昭63-265948号公報には酸化チタンの平均粒径と含水率を規定し、かつ酸化チタンの表面をアルミニウム化合物および／または珪素化合物で処理することで分散度の優れたポリエステル組成物が得られると提案されている。

しかしながら、酸化チタンの表面を処理することは酸化チタン粒子自身のコストを押し上げる割には、製糸・製膜工程での改善効果が小さい。

なぜなら該特許公報にある表面処理ではもともと酸化チタン中に存在する粗大粒子には何らの量的変化をもたらさず根本的な解決にはならない。

## 発明の開示

本発明者らは、このような課題すなわち酸化チタンにもともと存在する粗大粒子を根本的に減少させるため、酸化チタンの分散状態に注目し、その分散状態、製造方法について鋭意検討した結果、上記課題を解決するにいたった。すなわち本発明は

1. 「エチレングリコールを分散液とした13重量%懸濁液を、濾過精度 $6\mu\text{m}$ の濾紙を、 $1.73\text{cm}^3/\text{分}\cdot\text{cm}^2$ の流量で通過させた際の、濾圧上昇が4分経過後において、 $100\text{kPa}$ 以下であり、かつ比抵抗が $7000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であるという特徴を有する酸化チタン。」、

2. 「前記酸化チタンおよび熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物。」、

3. 「前記酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物。」、

4. 「酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物であって、濾圧試験機にて、下記条件でポリエステル樹脂組成物を透過させた際、1時間経過後の濾圧上昇が下記式(1)を満足するポリエステル樹脂組成物。

$$P \leq 0.2C + 0.2 \quad (1)$$

(式(1)においてPは濾圧上昇(MPa)を表し、Cは組成物中の酸化チタンの含有率[重量%](ただし $0.3 \leq C \leq 15$ )を表す。)

(測定温度: $300^\circ\text{C}$ 、樹脂組成物通過速度: $1.11\text{g}/\text{分}\cdot\text{cm}^2$ 、濾過精度 $7\mu\text{m}$ )」、

5. 「酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、前記1記載の酸化チタンおよびグリコールからなる懸濁液をポリエステル樹脂の重合工程の途中で添加して、ポリエステル樹脂の重合を行うことを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。」、

6. 「酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、ポリエステル樹脂の重合が実質的に終了した後に、混練機を使用して、ポリエステル樹脂と前記1記載の酸化チタンとを混練することを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。」、および

7. 「原料酸化チタンを液体に分散する工程、その酸化チタン分散液から酸化チタン粒子の粗粒を除去する工程、酸化チタン分散液から乾燥によって液体を除去

する工程、ならびに前記工程によって得られた酸化チタンを気体とともに物体に衝突させる工程の順からなる酸化チタンの製造方法。」

8. 「前記7記載の酸化チタンの製造方法において、エチレングリコールを分散液とした13重量%懸濁液を、濾過精度6 $\mu$ mの濾紙を、1.73cm<sup>3</sup>/分・cm<sup>2</sup>の流量で通過させた際の、濾圧上昇が4分経過後において100kPa以下であり、かつ比抵抗が7000 $\Omega$ ・cm以上である特徴を有する酸化チタンを得ることを特徴とする酸化チタンの製造方法。」

からなる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明における濾過性試験の状態を示す断面概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において代表的な酸化チタンは粒子状であり、エチレングリコールを分散液とした13重量%懸濁液を、濾過精度6 $\mu$ mの濾紙を1.73cm<sup>3</sup>/分・cm<sup>2</sup>の流量で通過させた際の、濾圧上昇が、4分間経過後において、100kPa以下であり、かつ比抵抗が7000 $\Omega$ ・cm以上の特性を有するものである。濾圧上昇が100kPaを超える場合、または比抵抗が7000 $\Omega$ ・cm未満の場合には、熱可塑性樹脂、特にポリエステルと混合して、製糸した場合に糸切れが多くなるという問題がある。濾過精度6 $\mu$ mの濾紙としては日本ポール（株）製「UltiporGF” Discs P/N 6MICRON 47mm」が利用できる。

上記特性を有する酸化チタン粒子は以下の順の工程によって製造できるが、上記特性をもたないものであっても使用できる。

- ①原料酸化チタンをあらかじめ水などの液体に分散させる。
- ②さらに遠心分離などの方法により粗大酸化チタン粒子を取り除く。
- ③液体を乾燥させ、再び粉粒体の形状とする。
- ④前記③の工程の結果固着して発生する粗大粒子を破碎するために、酸化チタンを高速の気体とともに衝突させる。衝突は粒子同士のものであっても、衝突させ

る装置の壁や装置内部におかれた障害物に対して行う方法でもよい。

本発明の酸化チタンは熱可塑性樹脂、好ましくはポリエステル樹脂に配合されて組成物として使用できる。本発明のポリエステルとはTPAまたはそのエステル形成性誘導体をジカルボン酸成分とし、EG、BGなどのグリコールまたわそのエステル形成性誘導体をグリコール成分とするポリエステルを対象とし、好ましくはポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートである。

なお、TPA成分の一部を、例えば5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4', 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4', 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4', 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2'-ジフェノキシエタン、p, p'-ジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、サバシン酸、などの二官能性カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体で置き換えるか、またはグリコール成分の一部をトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス-β-ヒドロキシエトキシベンゼン、ビスフェノールAなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジオキシ化合物またはそのエステル形成性誘導体で置き換えた主鎖のくり返し単位の70%以上がエチレンテレフタレート単位およびテトラメチレンテレフタレート単位から選ばれるエステル単位である共重合体ポリエステルであってもよい。

また、ポリエステル樹脂の製造方法は連続式であっても回分式であってもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレートについて説明すれば、通常は、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させるかしてテレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を反応させる第1段階の反応、次に、第1段階での反応生成物を減圧下で加熱して所望の重合度になるまで重縮合反応させる第2段階の反応によって製造される。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造において、酸化チタン粒子の添加はポリエステル樹脂の重合の工程の途中、重合が実質的に終了した後、または固化してチップ化した後でもよいが、前の２種類の方法が好ましく用いられる。ポリエステル樹脂の重合反応工程中に添加する場合には、酸化チタン粒子をグリコールに分散して、ポリエステルの低重合体が存在する重合反応系に添加することが好ましい。また重合が実質的に終了した後に添加する場合には、重合後の熔融ポリマにそのまま、混練機中で酸化チタン粒子を直接熔融混合する方法が好ましく採用される。

酸化チタンとポリエステル樹脂とを含有するポリエステル樹脂組成物は濾過性試験機にて、測定温度：300℃、樹脂組成物透過量：1.11g/分、濾過精度7μmの条件で1時間経過後の吐出圧力（濾圧）上昇が下記（I）で示される関係を有するものであることが好ましい。

$$P \leq 0.2C + 0.2 \quad (I)$$

（式（I）においてPは濾圧上昇（MPa）を表し、Cは組成物中の酸化チタンの含有率〔重量％〕（ただし $0.3 \leq C \leq 15$ ）を表す。

ここでフィルターとしてはダイナロイフィルターx5が使用できる。ここで濾過性試験機としては富士フィルター工業（株）製のもの、またフィルターとしては（株）渡辺義一製作所（本社：京都）のものが使用できる。

濾過性試験の方法を図1を用いて説明する。◎

- ①ポリエステル樹脂組成物をチップホッパー1に仕込む。◎
- ②アルミブロックヒータ4を加熱し、熱板3の温度が300℃になるようにする。この温度が測定温度となる。◎
- ③ピストン2を加圧し、熱板上で、ポリエステル樹脂組成物は熔融し、加圧される。◎
- ④ギヤポンプ5を回転し、所定の速度でフィルター6を経由して、熔融ポリエステル樹脂組成物を4時間吐出する。その吐出している間の濾過圧力をレコーダ7に記録する。

本発明の酸化チタン粒子が配合されるポリエステル樹脂の重合方法はバッチ式（回分式）でも、連続式でもどちらでもよい。特に連続式で重合される場合には、

実質的に重合が終了した後に酸化チタンを配合して、ポリエステル樹脂組成物とするのが好ましい。なぜならば、酸化チタンの含有量の異なる品種を製造する場合にも、酸化チタンを熔融混練する装置のみが、内容物の置換の対象となり、重合反応装置の内容物の置換の必要がないため、品種切り替えによる屑の発生が少なくてすむからである。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を詳述する

##### 〔酸化チタン粒子A～E〕

ポリエステル配合用の酸化チタン（富士チタン工業（株）製“TA-100”）を原料として、表1に示す工程によってA～Eの5種類の酸化チタンを製造した。なお表1に示す酸化チタンの処理方法において、粗粒を除去するための遠心分離の工程では、遠心分離機としてスーパーデカンター（トモエ製P-3000）を使用し、粗大酸化チタン粒子を破碎するための、酸化チタン粒子を気体とともに高速に衝突する工程には、乾式粉碎器（（株）セイシン企業製ジェットミルSTJ-200）を使用した。この装置では酸化チタン粒子は気体とともに装置内の壁に衝突される。D、Eの酸化チタンはそれぞれ乾式粉碎器の処理速度を10 kg/hr、5 kg/hrで処理したものである。

表1にしめした工程によってえられた酸化チタン粒子A～Eをエチレングリコールと混合し、13重量%懸濁液とし、300回転/分で1時間攪拌した後、該懸濁液を30 cm<sup>3</sup>/分の流量とし、直径4.7 cmの濾紙（日本ポール（株）製Ultipor GF Discs P/N 6 μm 47 mm）を透過させた際（透過速度1.73 cm<sup>3</sup>/分・cm<sup>2</sup>）の濾圧上昇を測定した。また比抵抗についても下記方法で測定した。結果を表1に示す。

##### 比抵抗の測定方法

ビーカー（300 ml）に純水180 gと試料20 gを秤量しガラス棒で十分に攪拌、分散させる。

この際使用する純水は比抵抗が $25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものを使用する。次に該分散液を電熱器上で5分間煮沸する。



煮沸後、室温まで冷却し該分散液の重量を200g（±0.1g以内）となるように純水を追加する。

該分散液を18℃に調整後電気伝導度計（東亜電波（株）製CM-30S）にて測定し指示値を読む。

次式によって指示値を比抵抗に換算する。

$$\text{比抵抗} (\Omega \cdot \text{cm}) = 1 / R \times 10^6$$

ここに R：試料の電気伝導度計指示値（ $\mu\text{S} / \text{cm}$ ）

表 1

試料No	酸化チタン処理方法	通過圧上昇 [kPa/4min]	比抵抗 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
A	水分散後、遠心分離器で粗大粒子を除去し、 乾燥後、乾式粉碎器にて粗大粒子を破碎。	92	7400
B	水分散後、遠心分離器で粗大粒子を除去。	128	7400
C	エチレングリコール分散後、遠心分離器で粗大粒子を 除去。	135	2800
D	乾式粉碎器にて粗大粒子を破碎。 （処理速度：10kg/h r）	105	2800
E	乾式粉碎器にて粗大粒子を破碎。 （処理速度：5kg/h r）	95	2800

## 実施例 1、比較例 1、10、19、28

先に示した酸化チタン粒子 A～E を  $16 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$  となるエチレングリコール懸濁液（スラリー）とした。エチレングリコールとテレフタル酸とを原料とし、第 1 エステル化槽、第 2 エステル化槽、第 1 予備重合槽、第 2 予備重合槽、最終重合機が直列に配置されたポリエチレンテレフタレートの直接連続重合反応装置において、第 2 エステル化槽と第 1 予備重合槽との間の移送ラインで、エステル化反応率 97% のポリエチレンテレフタレート低重合体に、懸濁液を連続的に添加し、その後、ポリエステルの重合を最後まで行い、ポリエステル樹脂と酸化チタン粒子とからなるポリエステル樹脂組成物を得た。なお、ポリエステル樹脂の  $\alpha$ -クロロフェノール溶媒、 $25^\circ\text{C}$  における極限粘度は 0.64 であった。

その後、図 1 に示すような濾過性試験機（富士フィルター工業（株）製メルトスピニングテスター C II）を用いて、ポリエステル樹脂組成物の濾過性試験を行い、濾圧上昇を測定した。その際の条件は、測定温度  $300^\circ\text{C}$ 、ポリエステル樹脂組成物供給量  $5 \text{ g} / \text{分}$ 、フィルターとして（株）渡辺義一製作所製ダイナロイフィルター x 5（濾過精度：孔径  $7 \mu\text{m}$ 、濾過面積  $4.52 \text{ cm}^2$ ）とした。一時間経過後の濾圧上昇を表 2 に示す。またこのポリエステル樹脂組成物を使用し、紡糸速度  $6000 \text{ m} / \text{分}$  で単糸デニール 4.17  $\text{g} / \text{d}$  の糸を紡糸した。その紡糸における 1 トンあたりの糸切れ回数を表 3 に示す。

## 実施例 2、比較例 2、11、20、29

酸化チタン A～E のエチレングリコール分散液をエステル化工程と重合工程の 2 段階とからなるバッチ式重合装置を用い、エステル化反応後、重合工程の開始時に重合工程の装置に投入する以外は、実施例 1 と同様にポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル組成物の濾過性試験および紡糸を実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

## 実施例 3、比較例 3、12、21、30

酸化チタン A～E をポリエチレンテレフタレートの直接連続重合装置における最終重合機の直後に同方向回転二軸混練機（東芝機械（株）製 TEM-48BS）を使用して、ポリマー中の酸化チタンを表 2 に示す濃度となるように練り込んでポリエステル樹脂組成物を得た。実施例 1 と同様にポリエステル樹脂組成物を得

た。得られたポリエステル組成物の濾過性試験および紡糸を実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

#### その他の実施例、比較例

実施例 1 ～ 3 いずれかの方法と同様に表 2 に示す方法によって、酸化チタンをポリエチレンテレフタレートに添加し、ポリエステル樹脂組成物をえた。実施例 1 と同様にポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル組成物の濾過性試験および紡糸を実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

本発明の特性を有する酸化チタン、ポリエステル樹脂組成物を使用することにより、糸切れ回数が著しく減少することが表 1 ～ 3 から理解できる。

表 2

	No	酸化 法	重合 方法	ポリマー中の 酸化チタン重量%	酸化チタンのポリエチレンテレフタレートへの 添加方法
実施例	1	A	連続	2.2	エステル化反応率92%以上のポリエチレンテレフタレート低重合体中に1重量%のスラリーとして添加。
実施例	2	A	回分	2.2	実施例1に同じ
実施例	3	A	連続	2.2	最終重合機でポリエチレンテレフタレートを生成後、溶融状態のポリマー中に混練添加。
実施例	4	A	連続	0.4	実施例1に同じ
実施例	5	A	回分	0.4	実施例2に同じ
実施例	6	A	連続	0.4	実施例3に同じ
実施例	7	A	連続	5.0	実施例1に同じ
実施例	8	A	回分	5.0	実施例2に同じ
実施例	9	A	連続	5.0	実施例3に同じ
比較例	1	B	連続	2.2	実施例1に同じ
比較例	2	B	回分	2.2	実施例2に同じ
比較例	3	B	連続	2.2	実施例3に同じ
比較例	4	B	連続	0.4	実施例1に同じ
比較例	5	B	回分	0.4	実施例2に同じ
比較例	6	B	連続	0.4	実施例3に同じ
比較例	7	B	連続	5.0	実施例1に同じ
比較例	8	B	回分	5.0	実施例2に同じ
比較例	9	B	連続	5.0	実施例3に同じ
比較例	10	C	連続	2.2	実施例1に同じ
比較例	11	C	回分	2.2	実施例2に同じ
比較例	12	C	連続	2.2	実施例3に同じ
比較例	13	C	連続	0.4	実施例1に同じ
比較例	14	C	回分	0.4	実施例2に同じ
比較例	15	C	連続	0.4	実施例3に同じ
比較例	16	C	連続	5.0	実施例1に同じ
比較例	17	C	回分	5.0	実施例2に同じ
比較例	18	C	連続	5.0	実施例3に同じ
比較例	19	D	連続	2.2	実施例1に同じ
比較例	20	D	回分	2.2	実施例2に同じ
比較例	21	D	連続	2.2	実施例3に同じ
比較例	22	D	連続	0.4	実施例1に同じ
比較例	23	D	回分	0.4	実施例2に同じ
比較例	24	D	連続	0.4	実施例3に同じ
比較例	25	D	連続	5.0	実施例1に同じ
比較例	26	D	回分	5.0	実施例2に同じ
比較例	27	D	連続	5.0	実施例3に同じ
比較例	28	E	連続	2.2	実施例1に同じ
比較例	29	E	回分	2.2	実施例2に同じ
比較例	30	E	連続	2.2	実施例3に同じ
比較例	31	E	連続	0.4	実施例1に同じ
比較例	32	E	回分	0.4	実施例2に同じ
比較例	33	E	連続	0.4	実施例3に同じ
比較例	34	E	連続	5.0	実施例1に同じ
比較例	35	E	回分	5.0	実施例2に同じ
比較例	36	E	連続	5.0	実施例3に同じ

表 3

	No	酸化 タン	ポリマー中の 酸化タン重量%	透過性評価結果 [MPa / Hr]	糸切れ回数 [回 / t]
実施例	1	A	2.2	0.54	0.3
実施例	2	A	2.2	0.60	0.3
実施例	3	A	2.2	0.62	0.4
実施例	4	A	0.4	0.19	0.0
実施例	5	A	0.4	0.22	0.1
実施例	6	A	0.4	0.26	0.1
実施例	7	A	5.0	1.02	0.5
実施例	8	A	5.0	1.12	0.5
実施例	9	A	5.0	1.19	0.5
比較例	1	B	2.2	0.88	1.5
比較例	2	B	2.2	0.92	1.6
比較例	3	B	2.2	1.00	2.5
比較例	4	B	0.4	0.45	0.9
比較例	5	B	0.4	0.52	1.0
比較例	6	B	0.4	0.53	1.0
比較例	7	B	5.0	1.52	2.5
比較例	8	B	5.0	1.62	3.5
比較例	9	B	5.0	1.87	3.7
比較例	10	C	2.2	0.95	2.0
比較例	11	C	2.2	0.99	2.2
比較例	12	C	2.2	1.03	3.5
比較例	13	C	0.4	0.56	1.2
比較例	14	C	0.4	0.57	1.4
比較例	15	C	0.4	0.62	1.5
比較例	16	C	5.0	1.66	3.5
比較例	17	C	5.0	1.80	3.8
比較例	18	C	5.0	1.89	3.9
比較例	19	D	2.2	0.66	1.2
比較例	20	D	2.2	0.69	1.5
比較例	21	D	2.2	0.71	1.6
比較例	22	D	0.4	0.30	0.8
比較例	23	D	0.4	0.39	0.9
比較例	24	D	0.4	0.40	1.0
比較例	25	D	5.0	1.25	2.5
比較例	26	D	5.0	1.26	2.6
比較例	27	D	5.0	1.30	2.9
比較例	28	E	2.2	0.95	2.4
比較例	29	E	2.2	1.02	2.6
比較例	30	E	2.2	1.13	2.8
比較例	31	E	0.4	0.59	1.3
比較例	32	E	0.4	0.64	1.5
比較例	33	E	0.4	0.65	1.7
比較例	34	E	5.0	1.63	3.6
比較例	35	E	5.0	1.75	3.8
比較例	36	E	5.0	1.97	4.0

#### 産業上の利用可能性

本発明の酸化チタン、酸化チタンの製造方法または酸化チタンおよび熱可塑性樹脂からなる組成物を採用することによって、紡糸における糸切れ回数を少なくすることができるので、合成繊維の業界に利用価値が高い。

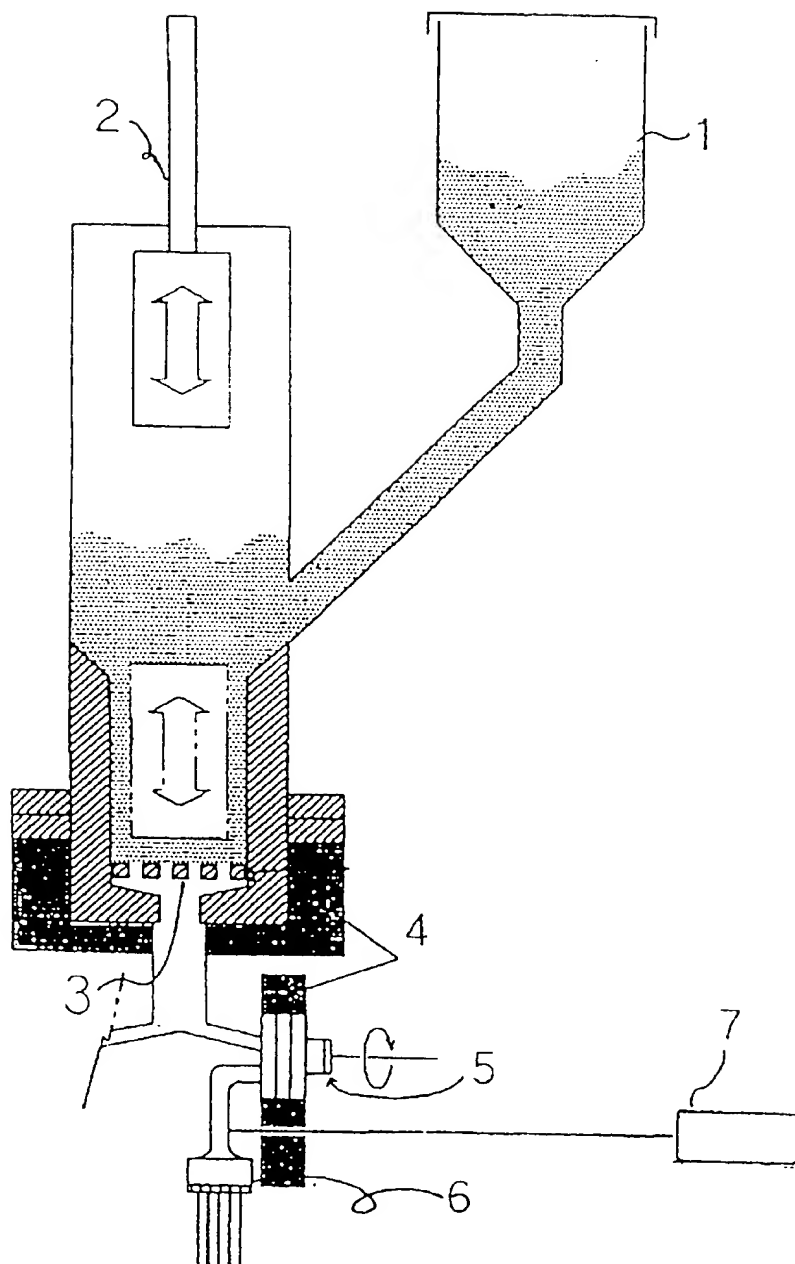
## 請 求 の 範 囲

1. エチレングリコールを分散液とした13重量%懸濁液を、濾過精度 $6\mu\text{m}$ の濾紙を、 $1.73\text{cm}^3/\text{分}\cdot\text{cm}^2$ の流量で通過させた際の、濾圧上昇が4分経過後において、 $100\text{kPa}$ 以下であり、かつ比抵抗が $7000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である特徴を有する酸化チタン。
2. 請求の範囲第1項記載の酸化チタンおよび熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物。
3. 請求の範囲第1項記載の酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物。
4. 酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物であって、濾圧試験機にて、下記条件でポリエステル樹脂組成物を透過させた際、1時間経過後の濾圧上昇が下記式(I)を満足するポリエステル樹脂組成物。
$$P \leq 0.2C + 0.2 \quad (\text{I})$$
(式(I)においてPは濾圧上昇(MPa)を表し、Cは組成物中の酸化チタンの含有率[重量%](ただし $0.3 \leq C \leq 15$ )を表す。)(測定温度:  $300^\circ\text{C}$ 、樹脂組成物通過速度:  $1.11\text{g}/\text{分}\cdot\text{cm}^2$ 、濾過精度 $7\mu\text{m}$ )
5. 酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、請求の範囲第1項記載の酸化チタンおよびグリコールからなる懸濁液を、ポリエステル樹脂の重合工程の途中で添加して、ポリエステル樹脂の重合を行うことを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。
6. 酸化チタンおよびポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、ポリエステル樹脂の重合が実質的に終了した後に、混練機を使用して、ポリエステル樹脂と請求の範囲第1項記載の酸化チタンとを混練することを中心とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。
7. 原料酸化チタンを液体に分散する工程、その分散液から酸化チタン粒子の粗粒を除去する工程、酸化チタン分散液から乾燥によって液体を除去する工程、ならびに前記工程によって得られた酸化チタンを気体とともに物体に衝突させる工程の順からなる酸化チタンの製造方法。

8. 請求の範囲第7項の酸化チタンの製造方法において、エチレングリコールを分散液とした13重量%懸濁液を、濾過精度 $6\mu\text{m}$ の濾紙を、 $1.73\text{cm}^3/\text{分}\cdot\text{cm}^2$ の流量で通過させた際の、濾圧上昇が4分経過後において $100\text{kPa}$ 以下であり、かつ比抵抗が $7000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である特徴を有する酸化チタンを得ることを特徴とする酸化チタンの製造方法。



第 1 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02249

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C01G23/00, C08L67/00, C09C1/36, C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C01G23/00-23/08, C08K3/00-3/40, C08L67/00-67/08,  
C09C1/00-1/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 55-15978, A (Teijin Ltd.), February 4, 1980 (04. 02. 80) (Family: none)	3 - 6
A	JP, 63-265948, A (Konica Corp.), November 2, 1988 (02. 11. 88) & EP, 292120, A3 & US, 4877819, A & DE, 3820263, C2 & GB, 2207561, B2	1 - 8
A	JP, 63-100018, A (Hitachi Metals, Ltd.), May 2, 1988 (02. 05. 88) (Family: none)	1 - 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 12, 1997 (12. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 24, 1997 (24. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl. C 01 G 23/00, C 08 L 67/00, C 09 C 1/36, C 08 K 3/22

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl. C 01 G 23/00-23/08, C 08 K 3/00-3/40,

Int. cl. C 08 L 67/00-67/08, C 09 C 1/00-1/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 55-15978, A (帝人株式会社) 4, 2月, 1980 (04, 02, 80) (ファミリーなし)	3-6
A	J P, 63-265948, A (コニカ株式会社) 2, 11月, 1988 (02, 11, 88) & E P, 292120, A3 & U S, 4877819, A & D E, 3820263, C2 & G B, 2207561, B2	1-8
A	J P, 63-100018, A (日立金属株式会社) 2, 5月, 1988 (02, 05, 88) (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.97

国際調査報告の発送日

24.09.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後谷 陽一

印

4 G

8728

電話番号 03-3581-1101 内線 3416